

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-311594

(P2002-311594A)

(43)公開日 平成14年10月23日(2002.10.23)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
G 03 F 7/11	5 0 3	G 03 F 7/11	5 0 3 2 H 0 2 5
C 08 K 5/00		C 08 K 5/00	2 H 0 9 6
C 08 L 25/18		C 08 L 25/18	4 J 0 0 2
61/10		61/10	
G 03 F 7/075	5 1 1	G 03 F 7/075	5 1 1
		審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 23 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-115597(P2001-115597)

(22)出願日 平成13年4月13日(2001.4.13)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 安波 昭一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(72)発明者 水谷 一良

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シリコン含有2層レジスト用下層レジスト組成物

(57)【要約】

【課題】シリコン含有2層レジスト用下層レジスト組成物において、ドライエッティング耐性、膜厚均一性に優れた下層レジスト組成物を提供する。

【解決手段】(a)フェノール系ポリマー、(b)100°C以上の温度でスルホン酸を発生する化合物、(c)2個以上のベンゼン環を有し、酸の作用により上記ポリマーと架橋しうるフェノール系酸架橋剤及び(d)溶剤を含むことを特徴とするシリコン含有2層レジスト用下層レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) フェノール系ポリマー、(b) 100°C以上の温度でスルホン酸を発生する化合物、(c) 2個以上のベンゼン環を有し、酸の作用により上記ポリマーと架橋しうるフェノール系酸架橋剤及び(d) 溶剤を含むことを特徴とするシリコン含有2層レジスト用下層レジスト組成物。

【請求項2】 フェノール系ポリマーがノボラック樹脂、又はポリビニルフェノール部位を有する単独ポリマー又は共重合ポリマーから選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載のシリコン含有2層レジスト用下層レジスト組成物。

【請求項3】 スルホン酸を発生する化合物が、スルホン酸の2級又は3級アルコールエステル及びスルホン酸のヨードニウム塩から選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または2に記載のシリコン含有2層レジスト用下層レジスト組成物。

【請求項4】 さらに含窒素化合物を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のシリコン含有2層レジスト用下層レジスト組成物。

【請求項5】 さらに界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のシリコン含有2層レジスト用下層レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、 γ 線等のエネルギー線による露光用のシリコン含有2層レジスト用下層レジストに関する、さらに詳しくは、IC等の半導体製造工程で、例えば回路基板等を製造する際に用いる、微細加工用シリコン含有2層レジスト用下層レジストに関する。

【0002】

【従来の技術】 LSIの高集積化にともない、従来の単層レジストでは解像限界が明らかになりつつあり、レジストを単層ではなく、多層化することにより、膜厚が厚くしかも微細な高形状比パターンを形成する方法が提案されている。すなわち、第1層目に有機高分子の厚膜を形成し、その上の第2層に薄膜のレジスト材料層を形成した後、第2層のレジスト材料に高エネルギー線を照射し、現像する。それにより得られるパターンをマスクとして第1層の有機高分子を酸素プラズマエッチング(O2-RIE)で異方性エッチングすることにより矩形形状の高いパターンを得ようとするものである(リン、ソリッドステートテクノロジー、第24巻、73ページ、(1981))。この方法は一般に2層レジスト法と呼ばれ、第2レジスト層が薄膜であることから、通常の単層レジストを上回るリソグラフィー性能を発揮することが期待されている。

【0003】 この場合、第2レジスト層(以下、上層と略す)はO2-RIE耐性が高くなければならないの

で、通常シリコン含有ポリマーが用いられており、これらのポリマーを用いた多くのシリコン含有感光性組成物が提案されている。

【0004】 そして、第1レジスト層(以下、下層と略す)は、基板との密着性及び製膜性、高いドライエッチング耐性、上層との非混和性及び密着性、露光波長における高い光吸収特性等を付与させるためにノボラック樹脂等を高温処理して硬化させる方法が広く行われているが、長時間高温で反応させることが必要であり、スループットが著しく低くなるだけでなく、高温・長時間処理で分解物の生成が起き、装置汚染を引き起こすという問題があった。これらを解決するために、下層にポリマーと熱酸発生剤、架橋剤を併用する方法が提案されている。WO 00/53645にはスルホン酸エステル型の熱酸発生剤とエポキシ構造を有する架橋剤の組合せが、WO 00/54105にはスルホン酸エステル型の熱酸発生剤とメラミン骨格構造を有する架橋剤の組合せが提案されているが、比較的短時間で硬化できるものの、ドライエッチング耐性に劣るという問題があった。さらに特開2000-321776号にはスルホン酸エステル型又はオニウム塩構造を有する熱酸発生剤とクレゾール骨格を有する架橋剤の組合せがそれぞれ提案されているが、熱硬化後の膜密度が不均一で膜厚均一性に劣るという問題があり、改良が強く望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、 γ 線等のエネルギー線による露光用のシリコン含有2層レジスト用下層レジスト、特に半導体デバイスの製造において、遠紫外領域の露光に対応しうるシリコン含有2層レジスト用下層レジストを提供することである。本発明の他の目的は、特にドライエッチング耐性に優れたシリコン含有2層レジスト用下層レジストを提供することである。本発明の他の目的は、特に膜厚均一性に優れたシリコン含有2層レジスト用下層レジストを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記諸特性に留意し銳意検討した結果、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明の目的は、以下の構成で達成することができる。

(1) (a) フェノール系ポリマー、(b) 100°C以上の温度でスルホン酸を発生する化合物、(c) 2個以上のベンゼン環を有し、酸の作用により上記ポリマーと架橋しうるフェノール系酸架橋剤及び(d) 溶剤を含むことを特徴とするシリコン含有2層レジスト用下層レジスト組成物。

(2) フェノール系ポリマーがノボラック樹脂、又はポリビニルフェノール部位を有する単独ポリマー又は共重合ポリマーから選択される少なくとも1種であることを特徴とする(1)に記載のシリコン含有2層レジスト

用下層レジスト組成物。

(3) スルホン酸を発生する化合物が、スルホン酸の2級又は3級アルコールエステル及びスルホン酸のヨードニウム塩から選択される少なくとも1種であることを特徴とする(1)～(2)のいずれかに記載のシリコン含有2層レジスト用下層レジスト組成物。

(4) さらに含窒素化合物を含有することを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のシリコン含有2層レジスト用下層レジスト組成物。

(5) さらに界面活性剤を含有することを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載のシリコン含有2層レジスト用下層レジスト組成物。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を明らかにするが、本発明はこれらに限定されない。

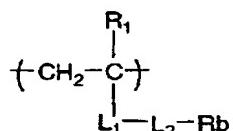
(a) フェノール系ポリマー

本発明においてはフェノール構造部分を有する種々のフェノール系ポリマーを用いることができる。好ましくは、ノボラック樹脂、p-ヒドロキシスチレンホモポリマー、m-ヒドロキシスチレンホモポリマー、p-ヒドロキシスチレン構造を有する共重合ポリマー、m-ヒドロキシスチレン構造を有する共重合ポリマーを挙げることができる。これら共重合ポリマーにおいては、共重合部分としては下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

【0008】

【化1】

一般式(1)



【0009】式中、R₁は水素原子、炭素数1～3のアルキル基、シアノ基、ハロゲン原子を表し、好ましくは水素原子又はメチル基である。L₁は単結合、-COO-、-CON(R₃)-、アリーレン基を表し、R₃は水素原子、炭素数1～3のアルキル基を表す。L₁として好ましくは、単結合、-COO-、フェニレン基である。L₂は単結合、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～18のアリーレン基、-COO-、-O-を表し、好ましくは単結合、炭素数1～4のアルキレン基、フェニレン基である。Rbは炭素数1～10のアルキル基、炭素数4～30のシクロアルキル基、炭素数5～25の有橋脂環式炭化水素基、炭素数6～18のアリール基を表し、好ましくは炭素数1～8のアルキル基(メチル基、エチル基、ブチル基、t-ブチル基等)、炭素数5～8のシクロアルキル基(シクロヘキシル基、シクロオクチル基等)、炭素数5～20の有橋脂環式炭化水素基、炭素数6～12のアリール基(フェニル基、ナフチル基等)を表す。これらの基は置換基を有していてもよく、置換基の例としては、ハロゲン原子(CI、Br等)、シアノ基、炭素数1～4のアルキル基、ヒドロキシ基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数1～4のアシル基、炭素数6～12のアリール基を挙げることができる。上記炭素数5～20の有橋脂環式炭化水素基の好ましい骨格を以下に挙げる。

【0010】

【化2】

(4) 002-311594 (P2002-ch; 補坑)



(1)



(2)



(3)



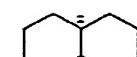
(4)



(5)



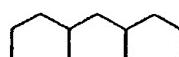
(6)



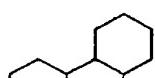
(7)



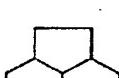
(8)



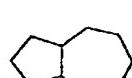
(9)



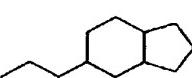
(10)



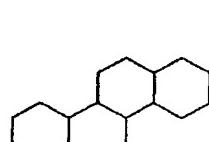
(11)



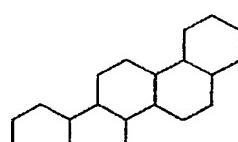
(12)



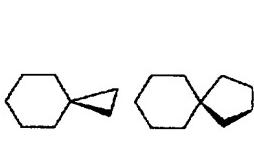
(13)



(14)



(15)



(16)

(17)



(18)



(19)



(20)



(21)



(22)



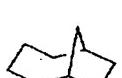
(23)



(24)



(25)



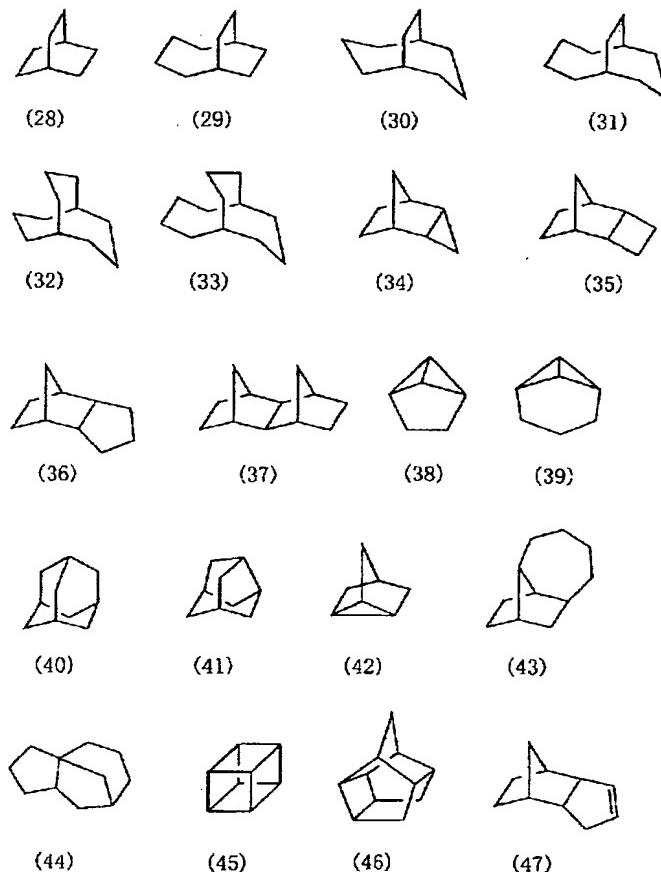
(26)



(27)

【0011】

【化3】



【0012】これらの基の中で特に好ましい例としては、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(13)、(14)、(15)、(23)、(28)、(36)、(37)、(40)、(42)、(47)が挙げられる。

【0013】本発明で用いられるポリマーが上記共重合ポリマーの場合、一般式(1)で表される繰返し単位の含有量は0~80%が好ましく、より好ましくは0~60%である。またこの共重合ポリマーは、上記の繰返し単位の他にも、製膜性、密着性、現像性等を向上させる目的でさらに他の繰り返し単位を有する共重合体であってもよい。

【0014】本発明に用いられる(a)フェノール系ポリマーは、一般式(1)で表される繰返し単位の他にも、製膜性、密着性、現像性等を向上させる目的でさらに他の繰返し単位を含有する共重合体であってもよい。このような他の繰返し単位に相当する单量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物が挙げられる。

【0015】具体的にはたとえば、アクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のもの、例え

0のものが好ましい)アクリレート(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-*t*-オクチル、クロルエチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等)；

【0016】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい)メタクリレート(例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等)；

【0017】アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例え

基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。）、N,N-ジアルキルアクリルアミド

（アルキル基としては炭素原子数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等；

【0018】メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素原子数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある。）、N,N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等；

【0019】アリル化合物、例えばアリルエステル類（例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等）、アリルオキシエタノール等；

【0020】ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフ

ルフリルビニルエーテル等）；

【0021】ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート、ビニルジクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシカルボキシレート等；

【0022】イタコン酸ジアルキル類（例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等）；フマール酸のジアルキルエステル類（例えばジブチルフマレート等）又はモノアルキルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他にも、上記種々の繰り返し単位と共に重合可能である付加重合性の不飽和化合物であればよい。

【0023】本発明に用いられる（a）フェノール系ポリマーの重量平均分子量（GPC法によるポリスチレン換算値）は、特に制限はないが、成分（c）の酸架橋剤、（b）の熱酸発生剤との相溶性、有機溶剤性、製膜性等から、1000～100万が好ましく、さらには2000～10万が好ましい。

（a）フェノール系ポリマーは、ラジカル重合等公知の方法で合成することができる。

【0024】本発明に用いられる共重合ポリマーの具体例には次のようなものが挙げられるが、これらに限定されない。括弧に付されている数字はモル分率である。

【0025】

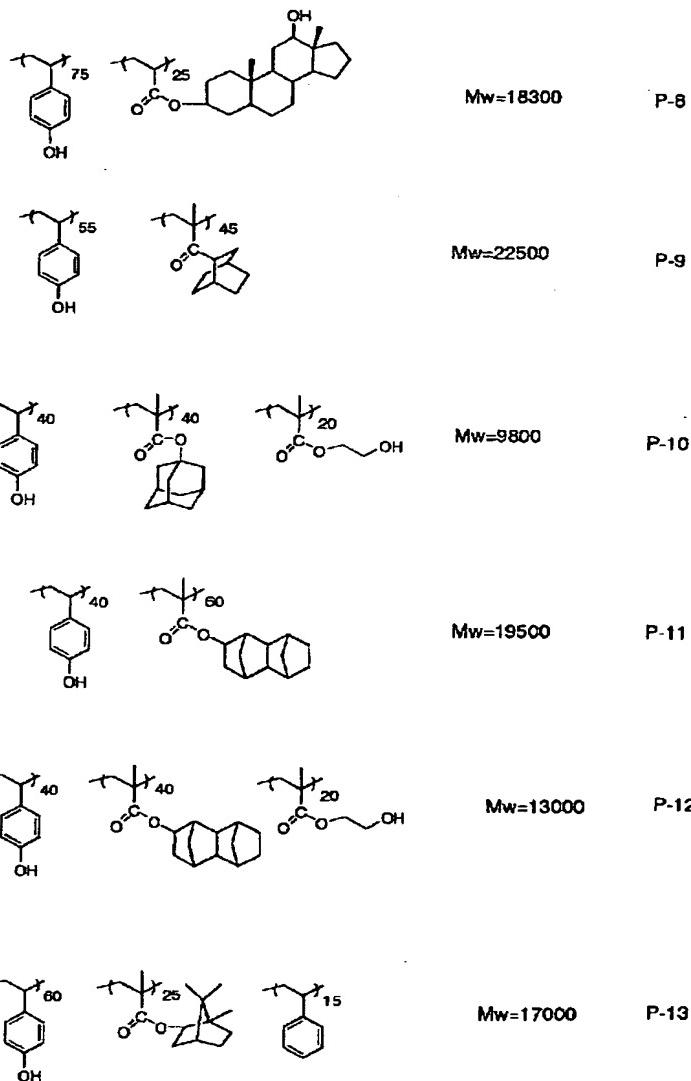
【化4】

(7) 002-311594 (P2002-chG'''坑



【0026】

【化5】



【0027】本発明で使用されるノボラック樹脂は、所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。所定のモノマーとしては、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール等のクレゾール類、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、2, 3-キシレノール等のキシレノール類、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-エチルフェノール、p-t-ブチルフェノール等のアルキルフェノール類、2, 3, 5-トリメチルフェノール、2, 3, 4-トリメチルフェノール等のトリアルキルフェノール類、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、3, 5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、m-エトキシフェノール、p-エトキシフェノール、m-プロポキシフェノール、p-プロポキシフェノール、m-ブトキシフェノール、p-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアル

キルフェノール類、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、o-クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香族化合物を単独もしくは2種以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0028】アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、o-ニトロベンズアルデヒド、m-ニトロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、p-エチルベンズアルデヒ

ド、p-n-ブチルベンズアルデシド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチラーセタール等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。これらのアルデヒド類は、単独でもしくは2種以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、亜酸、酢酸及びシュウ酸等を使用することができる。

【0029】また、特開昭60-45238、同60-97347、同60-140235、同60-1189739、同64-142289、特開平1-276131、同2-60915、同2-275955、同2-282745、同4-101147、同4-122938等の公報に開示されている技術、即ち、ノボラック樹脂の低分子成分を除去あるいは減少させたものを用いるのが好ましい。

【0030】こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、2000~20000の範囲であることが好ましい。2000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、20000を越えると現像速度が小さくなってしまう。特に好適なのは3000~15000の範囲である。ここで、重量平均分子量はゲルバーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。また、ノボラック樹脂の分散度（重量平均分子量M_wと数平均分子量M_n比、即ちM_w/M_n）が1.5~7.0のものが好ましく、更に好ましくは1.5~4.0である。7を越えると、膜厚依存性が良好であるという本発明の効果が得られず、他方、1.5未満

ではノボラック樹脂を合成する上で高度の精製工程を要するので、実用上の現実性を欠き不適切である。

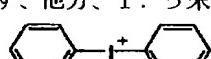
【0031】(a) フェノール系ポリマーの使用量は、下層レジスト組成物の固形分を基準にして、通常70~98重量%、好ましくは80~95重量%である。

【0032】(b) 100°C以上の温度でスルホン酸を発生する化合物（以下、熱酸発生剤ともいう）

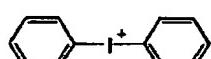
熱酸発生剤としては、酸を発生し始める温度が150~220°Cであることが好ましく、さらに好ましくは170~200°Cである。また、熱酸発生剤として、スルホン酸エステル化合物、スルホン酸のヨードニウム塩が好ましい。スルホン酸エステル化合物としては、スルホン酸の2級または3級アルコールエステルが好ましく、更に炭素数5~25のスルホン酸の2級または3級アルコールエステルが好ましい。例えば、2-プロパノール、2-ブタノール、7-ブタノール、2-ペントノール、7-ペントノール、シクロヘキサンノール等の2または3級アルコールのベンゼンスルホン酸エステル、p-トルエンスルホン酸エステルを挙げることができる。スルホン酸のヨードニウム塩としては、ジアリールヨウドニウム塩化合物が好ましい。ジアリールヨードニウム塩化合物としては、ジアリールヨードニウムカチオンと、有機スルホン酸のアニオンとの塩が好ましい。ジアリールヨードニウム塩化合物としては、例えば、下記の化合物が挙げられる。

【0033】

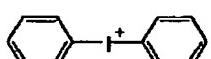
【化6】



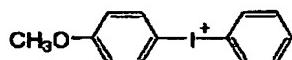
CF_3SO_3^- (TAG4)



$\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{I}^+$ (TAG5)



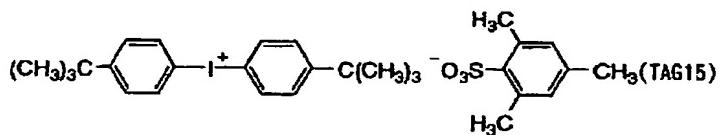
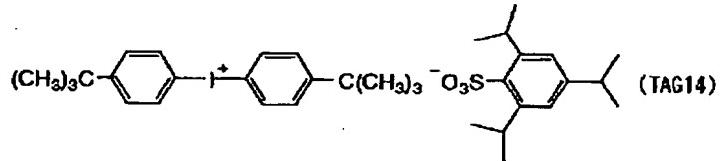
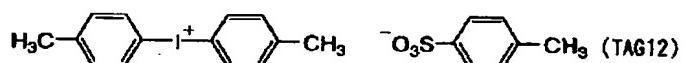
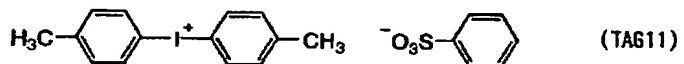
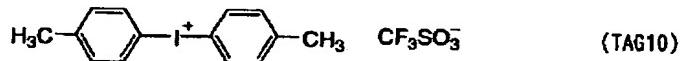
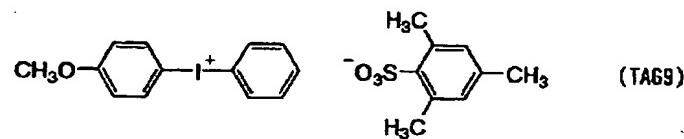
$\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ (TAG6)



CF_3SO_3^- (TAG8)

【0034】

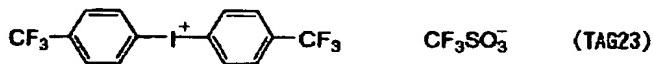
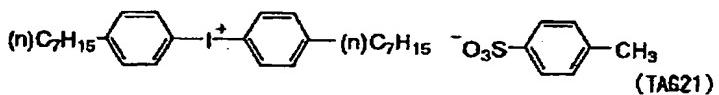
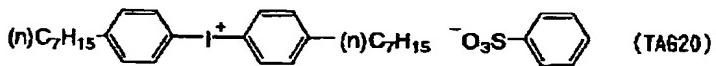
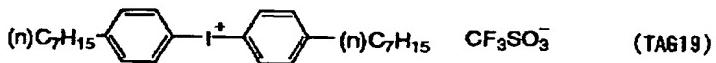
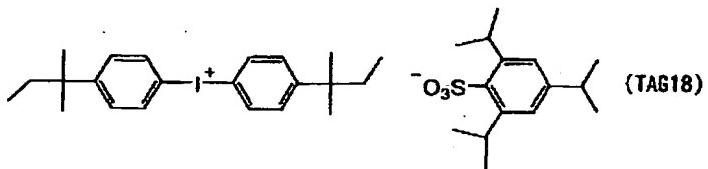
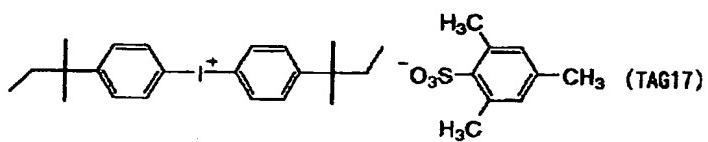
【化7】



【0035】

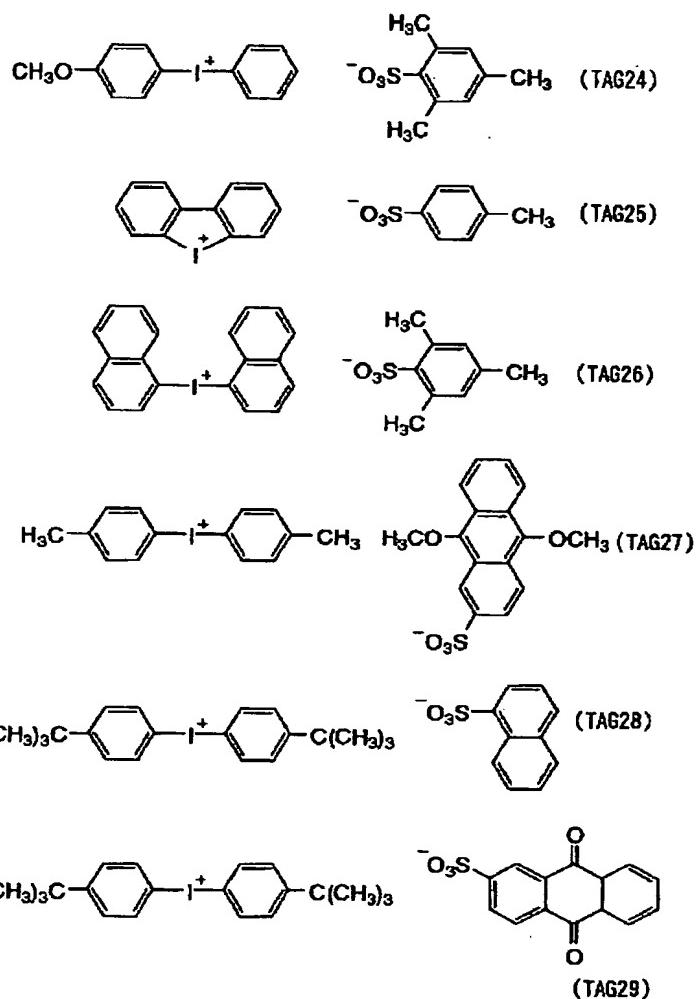
【化8】

(11) 02-311594 (P2002-ch 坑



【0036】

【化9】



【0037】これらの中でも、ジアリールヨードニウムと有機スルホン酸の塩が安定性及び溶剤溶解性の観点から好ましい。なかでもアリール基上に炭素数が1～12の直鎖又は分岐アルキル基又は炭素数が1～12のアルコキシ基を置換基として有するジアリールヨードニウムカチオンと有機スルホン酸アニオンの塩は安全性の観点からも好ましい。ここで、炭素数が1～12の直鎖又は分岐アルキル基又は炭素数が1～12のアルコキシ基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-アミル基、i-アミル基、t-アミル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-デシル基、n-ドデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基が挙げられる。また、上記アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナヌスリル基等が挙げられる。有機スルホン酸アニオンとしては、トリフルオロメタンスルホナート、メタンスルホナート、アリール基上に炭素数が1～12の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数が1～12のアルコキシ基

(これらのアルキル基、アルコキシ基は前記のものと同様のものが例示できる。)あるいはハロゲン原子を置換基として有していても良いアリールスルホナートが溶剤溶解性の観点から好ましい。アリール基としては、上記のものと同様のものが例示できる。これら熱酸発生剤は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。上記の熱酸発生剤は、通常、下層レジスト組成物100重量部(固体分換算)に対し、通常0.5～10重量部、好ましくは1～5重量部の割合で配合される。

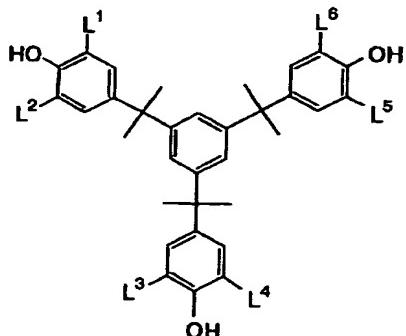
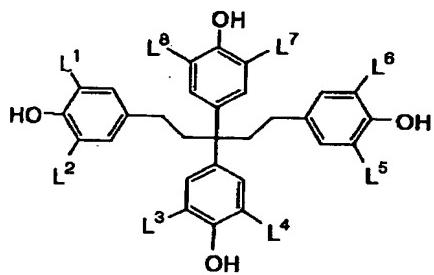
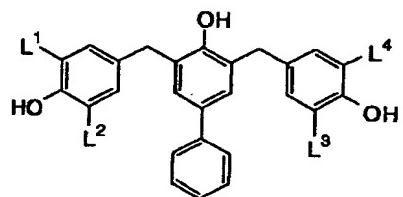
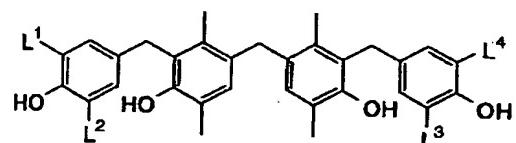
【0038】(c) 2個以上のベンゼン環を有し、酸の作用により上記ポリマーと架橋しうるフェノール系酸架橋剤

本発明に用いられるフェノール系酸架橋剤は分子中に2個以上のベンゼン環を有する化合物であり、さらにヒドロキシメチル基及びアルコキシメチル基を少なくとも各1個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基をその内の少なくともいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるフェノール誘導体が好ましい。ベンゼン環に結合するアルコキシメチル基としては、炭素数6個以下のものが好ましい。具体

的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、i-プロポキシメチル基、n-ブトキシメチル基、i-ブトキシメチル基sec-ブトキシメチル基、t-ブトキシメチル基が好ましい。さらに、本発明に用いられるフェノール系酸架橋剤は、2個以上のベンゼン環を有し、且つアルコキシ置換されたアルコキシ基を有する化合物も好ましく、アルコキシ置換されたアルコキシ基としては、例えば、2-メトキシエトキシ基、2-メトキシ-1-プロポキシ基等を挙げることができる。これらのフェノール誘導体のうち、特に好ましいものを以下に挙げる。

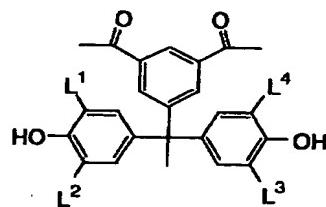
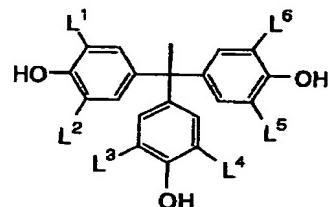
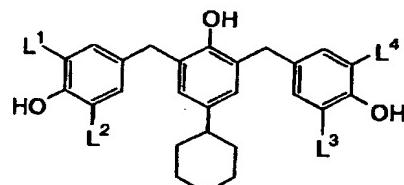
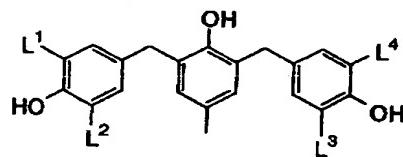
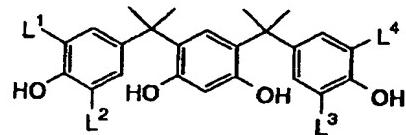
【0039】

【化10】



【0040】

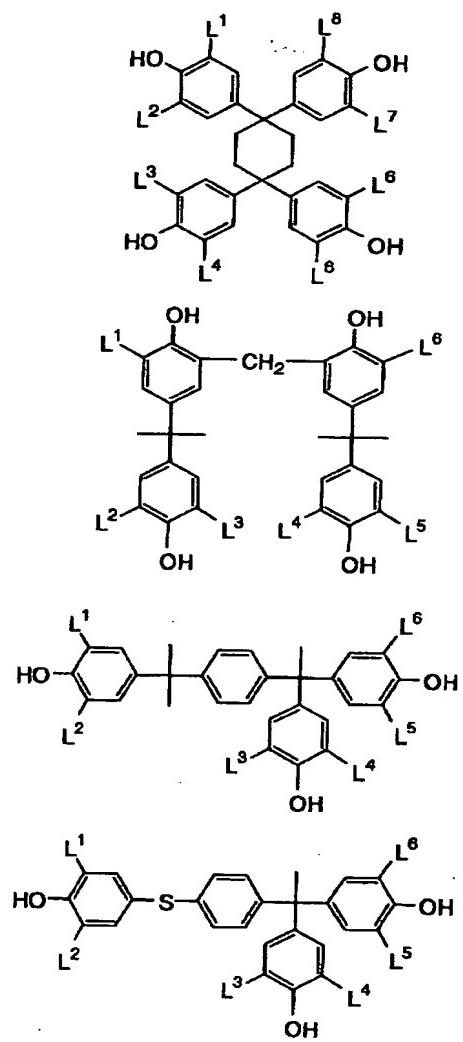
【化11】



【0041】

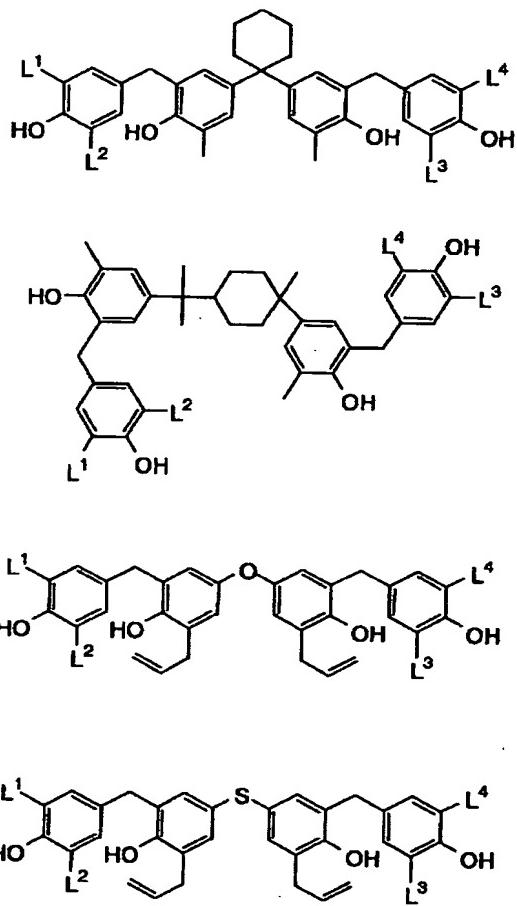
【化12】

(44) 02-311594 (P2002-chBy94



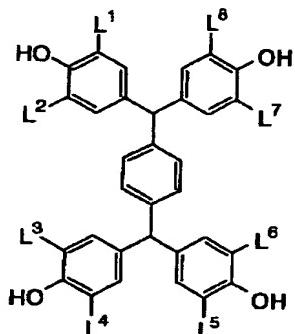
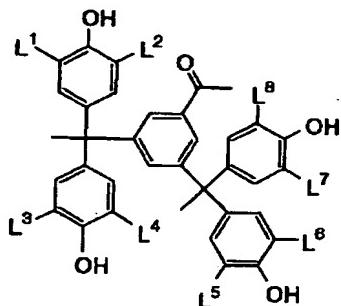
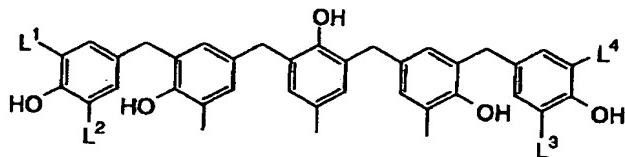
【0042】

【化13】



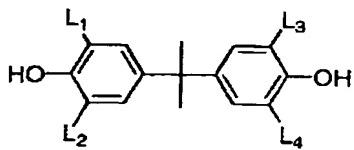
【0043】

【化14】



【0044】

【化15】



【0045】(式中、L¹～L⁸は、同じであっても異なっていてもよく、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基又はエトキシメチル基を表し、各化合物は、少なくとも1個のヒドロキシメチル基及び少なくとも1個のメトキシメチル基若しくはエトキシメチル基を有す。)

【0046】本発明で用いられる架橋剤は、ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体を中心として、それを部分アルコキシメチル化することにより合成される。ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さない(上記式においてL₁～L₈が水素原子である化合物)とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を60℃以下で行うことが好ましい。具体的には特開平6-282067号、特開平7-64285号等に記載されている方法にて合成することができる。部分アルコキシメチル化は、対応するヒドロキシメチル基を有する

フェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を100℃以下で行うことが好ましい。具体的には欧洲特許EP632003A1号等に記載されている方法にて合成することができる。中間体のメチロール基からアルコキシメチル基への変換率としては混合物として20～98%、好ましくは30～96%、さらに好ましくは50～95%(以上、NMR測定値)である。また全てのメチロール基がアルコキシメチル基に完全に置換された化合物の含有量は20～96%、好ましくは50～93%、さらに好ましくは60～90%(以上、HPLC測定値)である。ヒドロキシメチル基及びアルコキシメチル基を各々1個以上有し、いずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるこのようなフェノール誘導体は、単独で使用してもよく、また2種以上を組合せて使用してもよい。本発明で用いられるフェノール系酸架橋剤において、ベンゼン環の数は、2～10個とすることが好ましく、3～6個とすることがより好ましい。このようなフェノール誘導体は、下層レジスト組成物固形分中、3～70重量%、好ましくは5～50重量%の添加量で用いられる。架橋剤としての該フェノール誘導体の添加量が3重量%未満であると残膜率が低下し、また、70重量%を超えると解像力が低下し、更にレジスト液の保存時

の安定性の点で好ましくない。

【0047】本発明において、上記のフェノール誘導体に加え、例えば以下のような他の架橋剤(i)、(ii)を併用してもよい。上記のフェノール誘導体と、これと併用しうる他の架橋剤との比率は、モル比で100/0~20/80、好ましくは90/10~40/60、更に好ましくは80/20~50/50である。

(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物

(ii) エポキシ化合物

これらの架橋剤については以下に詳細に説明する。

(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物としては、欧州特許公開(以下、「EP-A」と記載する)第0,133,216号、西獨特許第3,634,671号、同第3,711,264号に開示された单量体及びオリゴマーーメラミン-ホルムアルデヒド縮合物並びに尿素-ホルムアルデヒド縮合物、EP-A第0,212,482号に開示されたアルコキシ置換化合物等に開示されたベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。更に好ましい例としては、例えば、少なくとも2個の遊離N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有するメラミン-ホルムアルデヒド誘導体が挙げられ、中でもN-アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。

【0048】(ii) エポキシ化合物としては、一つ以上のエポキシ基を含む、モノマー、ダイマー、オリゴマー、ポリマー状のエポキシ化合物を挙げることができる。例えば、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応生成物、低分子量フェノール-ホルムアルデヒド樹脂とエピクロルヒドリンとの反応生成物等が挙げられる。その他、米国特許第4,026,705号公報、英國特許第1,539,192号公報に記載され、使用されているエポキシ樹脂を挙げることができる。

【0049】(d) 溶剤

次に、溶剤について説明する。本発明の下層レジスト組成物の形成に用いられる好ましい溶剤としては、例えばエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、β-メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N,N-

ジメチルホルムアミド、アーブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどが挙げられる。これらの溶剤は単独もしくは組み合わせて用いられる。溶剤の選択は、下層レジスト組成物の各成分に対する溶解性や保存安定性等に影響するため重要である。また、溶剤に含まれる水分はレジスト諸性能に影響するため少ない方が好ましい。

【0050】本発明の下層レジスト組成物を構成する成分を上記溶剤に固体分濃度として、好ましくは3~40重量%、より好ましくは5~30重量%、さらに好ましくは7~20重量%の濃度に溶解して、それぞれの塗布液を調製することが好ましい。

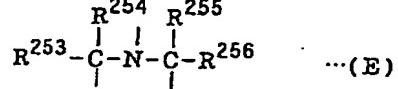
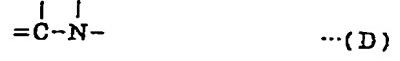
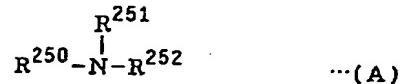
【0051】本発明の下層レジスト組成物は必要に応じてさらに他の成分、含窒素化合物、界面活性剤、染料、ラジカル発生剤等を含有させることができる。

【0052】(e) 含窒素化合物

本発明で用いることのできる好ましい含窒素化合物としては、フェノールよりも塩基性の強い含窒素化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)~(E)の構造を挙げることができる。

【0053】

【化16】



【0054】ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹及びR²⁵²は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1~6個のアルキル基、炭素数1~6個のアミノアルキル基、炭素数1~6個のヒドロキシアルキル基又は炭素数6~20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、R²⁵¹とR²⁵²は、互いに結合して環を形成してもよい。R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵及びR²⁵⁶は、同一でも異なってもよく、炭素数1~6個のアルキル基を表す。更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基

を有する化合物である。

【0055】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のビラゾリン、置換もしくは未置換のビペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0056】特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3,-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

【0057】3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0058】これらの含窒素化合物は、単独あるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素化合物の含有量は、下層レジスト組成物固形分中、0. 001重量%~2重量%が好ましく、さらに好ましくは0. 005~1重量%である。

【0059】(f) 界面活性剤

本発明の下層レジスト組成物に配合できる界面活性剤は、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤が好適に用いられ、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することができる。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、同61-226746号、同61-226745号、同62-170950号、同63-34540号、特開平7-230165号、同8-62834号、同9-54432号、同9-5988号記載の界面活性剤を挙げることができる。下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フローラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0060】これらの界面活性剤の配合量は、下層レジスト組成物の固形分を基準として、通常0. 001重量%~2重量%、好ましくは0. 01重量%~1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせて添加することもできる。上記の他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げができる。これらの他の界面活性剤の配合量は、下層レジスト組成物の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0061】(g) 染料

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#1

03、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

【0062】(h) ラジカル発生剤

本発明の下層レジスト組成物には必要に応じ、ラジカル発生剤を併用することができる。このようなラジカル発生剤としては、一般にラジカル重合による高分子合成反応に用いられる公知のラジカル重合開始剤を特に制限なく、使用することができ、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビスプロピオニトリル等のアゾビスニトリル系化合物、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチル、過安息香酸-*t*-ブチル、 α -クミルヒドロパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカルボネート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカルボネート、過酸類、アルキルパーオキシカルバメート類、ニトロソアリールアシルアミン類等の有機過酸化物、

【0063】過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過塩素酸カリウム等の無機過酸化物、ジアゾアミノベンゼン、*p*-ニトロベンゼンジアゾニウム、アゾビス置換アルカン類、ジアゾチオエーテル類、アリールアゾスルホン類等のアゾ又はジアゾ系化合物、ニトロソフェニル尿素、テトラメチルチラムジスルフィド等のテトラアルキルチラムジスルフィド類、ジベンゾイルジスルフィド等のジアリールジスルフィド類、ジアルキルキサントゲン酸ジスルフィド類、アリールスルフィン酸類、アリールアルキルスルホン類、1-アルカンスルフィン酸類等を挙げることができる。

【0064】ラジカル発生剤のラジカル発生のための活性エネルギーは30Kcal/mol以上であることが好ましく、そのようなものとしてアゾビスニトリル系化合物、有機過酸化物が挙げられる。中でも、常温で安定性に優れ、加熱時の分解速度が速く、分解時に無色となる化合物が好ましく、過酸化ベンゾイル、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等を挙げることができる。上記ラジカル発生剤は単独で用いても2種以上併用しても良く、下層レジスト組成物の全固形分に対し0.5~30重量%程度、好ましくは2~10重量%で用いる。

【0065】本発明のシリコン含有2層レジスト用下層レジスト組成物は、シリコン含有上層レジストと組合せて用いられる。用いられるシリコン含有上層レジストとしては、ポジ型、ネガ型ともに好ましく用いることができるが、具体的には従来技術の項で述べた公知のシリコン含有レジストを挙げることができる。本発明のシリコン含有2層レジスト用下層レジスト組成物は、基板上に

スピンドルコート法、スプレーコート法等により塗布することにより設置される。この場合、下層レジスト層の膜厚は、0.1~2.0μmであることが好ましく、より好ましくは0.2~1.5μmであり、特に好ましくは0.25~1.2μmである。0.1μmより薄いと、反射防止や耐ドライエッティング性の観点で好ましくなく、また2.0μmより厚いとアスペクト比が高くなりすぎて、形成したパターンが倒れやすいという問題点があり、やはり好ましくない。

【0066】次いで、シリコン含有上層レジスト層の形成を行うが、その前に、下層レジスト層を熱処理することが好ましい。熱処理の温度としては、150~300°Cが好ましく、さらには170~250°Cが好ましく、180~230°Cが特に好ましい。150°Cより温度が低いと、上層レジスト層を塗布する際に、下層レジスト層とインターミキシングを起こしやすく、また300°C以上では下層レジスト中のポリマーの分解反応が起こりやすいので、それぞれ好ましくない。また、熱処理の時間は、上記熱処理温度によって異なるが、180~230°Cの熱処理の場合で、10秒~1000秒の範囲に設定されることが好ましく、さらには20~600秒が好ましい。10秒より短いと熱硬化が不十分で上層レジスト層とのインターミキシングを起こしやすく、また100秒より長い場合は、基板の処理枚数が低下し、それぞれ好ましくない。

【0067】次いで、上層レジスト層を塗布により設置し、パターニングする。この場合、種々の高エネルギー線が用いられるが、特にg線、h線、i線、エキシマーレーザー光(KrF、ArF、F2等)、電子線、X線、分子線、イオンビームを好ましく用いることができる。引続き、アルカリ水溶液で現像してパターンを形成する。次いで、第2段階としてドライエッティングを行うが、この操作は上記レジスト組成物の膜のパターンをマスクとして酸素プラズマエッティングにより実施し、アスペクト比の高い微細なパターンが形成される。この場合、酸素ガスに窒素ガス、Arガス、亜硫酸ガス、塩素ガス、フッ素ガス等のガスを混合して用いてもよい。

【0068】

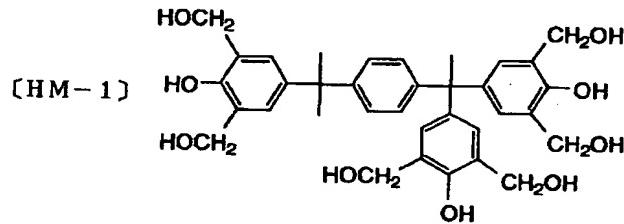
【実施例】以下、合成例、実施例および比較例を示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0069】合成例1：下層用ポリマー、P-2の合成(モノマー合成)メタクリル酸クロリド10.6gと、1-アダマンタノール15gと、メトキシハイドロキノン0.5gをアセトン70mlに溶解させた後、トリエチルアミン10.3gを滴下した。60°Cで4時間反応させた後、蒸留水0.5リットルを添加し、デカンテーションにより集めた。生成物はシリカゲルクロマトグラフィーにて精製した。収率は85%であった。

【0070】(ポリマー合成)上記モノマー13.3gと、*p*-ヒドロキシスチレン6.0gをDMF100g

に溶解した後、反応液を65°Cに加温し、同時に反応液中に窒素を30分流した。重合開始剤としてV-65（和光純薬(株)製品）35mgを2時間ごとに3回添加した。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより、P-2を粉体として回収した。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は12600であった。

【0071】合成例2：下層用ポリマー、P-4の合成
(ポリマー合成) イソポルニルメタクリレート13.3gと、P-ヒドロキシスチレン4.8gをDMF100gに溶解した後、反応液を65°Cに加温し、同時に反応液中に窒素を30分流した。重合開始剤としてV-65（和光純薬(株)製品）50mgを2時間ごとに3回添加した。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより、P-4を粉体として回収した。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は18000であった。



【0074】合成例3-2：架橋剤〔HMM-1〕の合成

上記合成例で得られたヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体〔HM-1〕20gを1リットルのメタノールに加え、加熱搅拌し、溶解した。次に、この溶液に濃硫酸1mlを加え、12時間加熱還流した。反応終了後、反応液を冷却し、炭酸カリウム2gを加えた。この混合物を十分濃縮した後、酢酸エチル300mlを加えた。この溶液を水洗した後、濃縮乾固させることにより、中間体〔HM-1〕のヒドロキシメチル基を90%メトキシ化した架橋剤〔HMM-1〕の白色固体22gを得た。純度は90%であった(液体クロマトグラフィー法)。

【0075】さらに、同様にして以下に示す架橋剤を合成した。

【0076】

【化18】

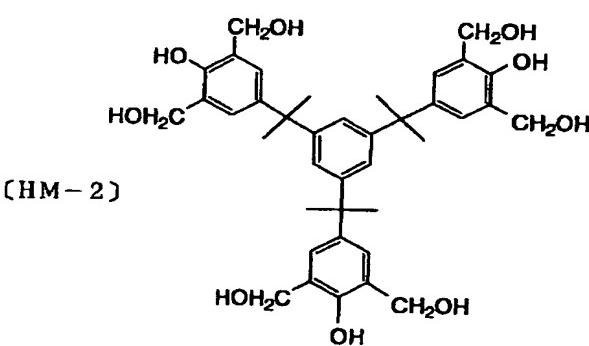
【0072】合成例3：架橋剤の合成

合成例3-1：中間体〔HM-1〕の合成

1-[α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン20g(本州化学工業(株)製Tri sp-PA)を10%水酸化カリウム水溶液に加え、搅拌、溶解した。次にこの溶液を攪拌しながら、37%ホルマリン水溶液60mlを室温下で1時間かけて徐々に加えた。さらに室温下で6時間攪拌した後、希硫酸水溶液に投入した。析出物をろ過し、十分水洗した後、メタノール30mlより再結晶することにより、下記構造のヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体〔HM-1〕の白色粉末20gを得た。純度は92%であった(液体クロマトグラフィー法)。

【0073】

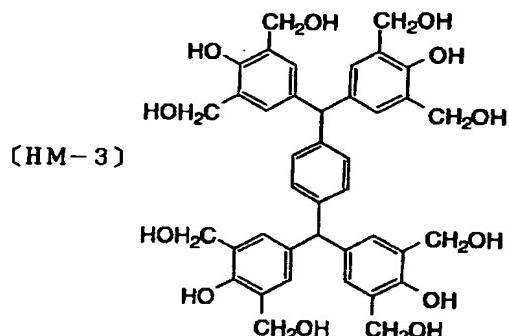
【化17】



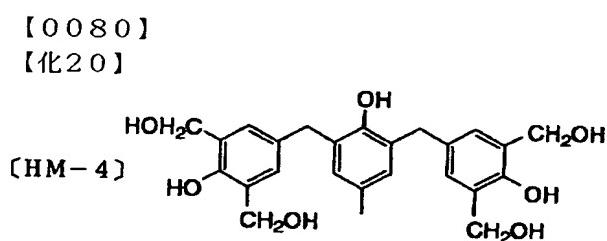
【0077】上記中間体〔HM-2〕のヒドロキシメチル基を84%メトキシ化した架橋剤〔HMM-2〕を得た。

【0078】

【化19】

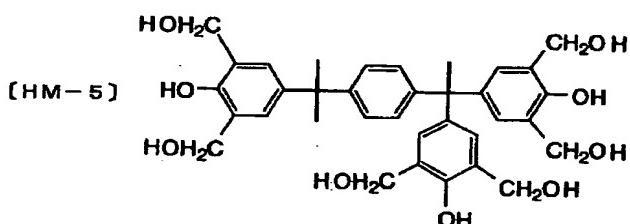


【0079】上記中間体 [HM-3] のヒドロキシメチル基を 80% メトキシ化した架橋剤 [HMM-3] を得た。



【0081】上記中間体 [HM-4] のヒドロキシメチル基を 88% メトキシ化した架橋剤 [HMM-4] を得た。

【0082】
【化21】



【0083】上記中間体 [HM-5] のヒドロキシメチル基の 85% をメトキシ化した架橋剤 [HMM-5] を実施例 1

(1) 下層レジスト組成物の調製

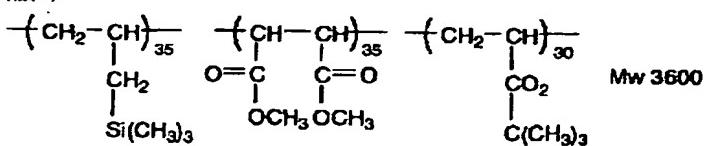
成分 (a) : 上記で合成した P-2	5. 0 g
成分 (b) : ジ (t-アミル) フェニルヨードニウム-2, 4, 6-トリイソプロピルスルホネート (B-1)	0. 125 g
成分 (c) : 上記で合成した HMM-1	1. 0 g
フッ素系界面活性剤 : メガファック F 176 (大日本インキ (株) 製) (W-1)	0. 001 g

をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 25. 0 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 10. 0 g の混合溶媒に溶解し、得られた溶液を 0. 1 μm 口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、下層レジスト組成物 (塗布液) を得た。

【0085】(2) シリコン含有上層レジスト組成物の調整

下記(樹脂2)	0. 9 g
下記 (B-4)	0. 05 g

(樹脂2)



【0087】(B-4) : トリフェニルスルホニウム-2, 4, 6-トリイソプロピルフェニルスルホネート

【0088】まず得られた下層レジスト組成物を 6 インチシリコンウェハ上に東京エレクトロン製スピンドルコータ

得た。

【0084】

さらに含窒素塩基性化合物として、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン 0. 005 g、および界面活性剤としてメガファック F 176 (大日本インキ (株) 製) 0. 001 g をメトキシプロピルアセテート 9 g に溶解し、得られた溶液を 0. 1 μm 口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、シリコン含有上層レジスト組成物を得た。

【0086】

【化22】

-Mark 8 を用いて塗布し、90°C、90 秒加熱して膜厚 0. 55 μm の均一膜を得た。これをさらに 200 °C、90 秒加熱して膜厚 0. 40 μm の下層レジスト層を得た。この上に上記シリコン含有上層レジスト組成物

を同様に塗布し、130°C、90秒加熱して、膜厚0.20 μmの上層レジスト層を得た。こうして得られたウェハを ISI 社製 ArF エキシマステッパー 9300 に解像力マスクを装填して露光量を変化させながら露光した。その後、クリーンルーム内で120°C、90秒加熱した後、テトラヒドロアノニウムヒドロキシド現像液(2.38%)で60秒間現像し、蒸留水でリーンス、乾燥してパターンを得た(上層パターン)。次いで、プラズマシステム社製平行平板型リアクティブイオンエッチング装置 DES-245R を用い、上記上層パターンを有するウェハをエッチング(ドライ現像)し、下層にパターン形成した。エッチングガスは酸素、圧力は20ミリトル、印加パワー 100 mW/cm²、基板温度は10°Cとした。

【0089】下記の方法により、パターン形状、ドライエッティング耐性、膜厚均一性について評価した。

(1) パターン形状

マスクの0.15 μm のライン/スペースが再現されるときの露光量でパターニングした時の、上層レジストのパターン断面形状における下層界面での裾引き・スカムの度合いを走査型電子顕微鏡にて以下のように評価した。

- ・ランクA：ほとんど裾引き・スカムなし
- ・ランクB：少し裾引き又はスカムが見られる
- ・ランクC：顯著に

(2) ドライエッティング耐性

下層レジスト組成物を6インチシリコンウェハ上にスピンドルコーター塗布し、90°C、90秒加熱し、さらに200°C、90秒加熱して下層レジスト層を得た。下記条件で基板エッチングを行い、そのエッチング速度を走査型電子顕微鏡観察にて求めた。基準は i 線レジスト(FH i-635) を用い、相対速度で評価した。

- ・エッチング装置：プラズマシステム社製平行平板型リアクティブイオンエッチング装置 DES-245R
- ・エッチングガス：CF4/O2 (40/10)、100 sccm
- ・圧力：12 mTorr
- ・印加パワー：150 W
- ・基板温度：10°C

(3) 膜厚均一性
上記(2)と同様にして得られた下層レジスト層について、ウェハー中央横1列でウェハーの端からもう片方の

端まで25点膜厚測定を行い、その膜厚分布を3σで求めた。実施例1の結果は、パターン形状はAランク、ドライエッティング速度(相対速度)は1.05、膜厚均一性(3σ)は43 nmと良好であった。

【0090】実施例2～20

実施例1の成分(a)、成分(b)、成分(c)、界面活性剤に代えてそれぞれ表1に記載の成分(a)、成分(b)、成分(c)、界面活性剤を用い、また新たに含窒素化合物を必要に応じて添加して下層レジスト組成物を調整し、実施例1と同様にパターン形状、ドライエッティング耐性、膜厚均一性の評価を行った。その結果を表2に示す。また、用いたポリマー、熱酸発生剤、界面活性剤、含窒素化合物を以下に示す。

- ・ポリマー(P2-1)：m,p-クレゾールノボラック樹脂
- ・ポリマー(P2-2)：p-ヒドロキシスチレン(Mw=15000)(日本曹達(株)製)
- ・熱酸発生剤(B-1)：ジ(t-アミル)フェニルヨードニウム-2,4,6-トリイソプロピルスルホネート
- ・熱酸発生剤(B-2)：シクロヘキシル-p-トルエンスルホネート
- ・フッ素系界面活性剤(W-1)：メガファックF176(大日本インキ(株)製)
- ・シリコン系界面活性剤(W-2)：ポリシロキサンポリマーKP341(信越化学(株)製)
- ・含窒素化合物(D-1)：2-フェニルベンズイミダゾール
- ・含窒素化合物(D-2)：1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン

【0091】比較例1～3

実施例1の成分(c)の架橋剤に代えて以下の架橋剤を用いた以外は、実施例1と同様にして下層レジスト組成物を調製し、パターン形状、ドライエッティング耐性、膜厚均一性を評価した。その結果を表2に併せて示した。

- ・架橋剤(C2-1)：ヘキサメチロールメラミン
- ・架橋剤(C2-2)：ブタンジオールジーグリシルエーテル
- ・架橋剤(C2-3)：2,6-ジヒドロキシメチル-p-クレゾール

【0092】

【表1】

表1

実施例	ポリマー	熱酸発生剤	架橋剤	含窒素化合物	界面活性剤
1	P-2(5.0)	B-1(0.125)	HMM-1(1.0)	—	W-1(0.001)
2	P-2(5.0)	B-1(0.125)	HMM-2(1.0)	D-1(0.005)	—
3	P-2(5.0)	B-1(0.125)	HMM-3(1.0)	—	W-1(0.001)
4	P-2(5.0)	B-1(0.125)	HMM-4(1.0)	—	W-1(0.001)
5	P-3(5.0)	B-2(0.125)	HMM-1(1.0)	D-2(0.003)	—
6	P-3(5.0)	B-2(0.125)	HMM-2(1.0)	—	—
7	P-3(5.0)	B-2(0.125)	HMM-3(1.0)	—	W-1(0.001)
8	P-4(5.0)	B-1(0.125)	HMM-1(1.0)	D-1(0.005)	W-2(0.001)
9	P-4(5.0)	B-1(0.125)	HMM-2(1.0)	—	W-2(0.001)
10	P-4(5.0)	B-1(0.125)	HMM-3(1.0)	—	W-1(0.001)
11	P-11(5.0)	B-2(0.125)	HMM-1(1.0)	D-1(0.005)	W-1(0.001)
12	P-11(5.0)	B-2(0.125)	HMM-2(1.0)	—	W-1(0.001)
13	P-11(5.0)	B-1(0.125)	HMM-3(1.0)	—	—
14	P-13(5.0)	B-1(0.125)	HMM-1(1.0)	D-2(0.003)	W-1(0.001)
15	P-13(5.0)	B-1(0.125)	HMM-2(1.0)	—	—
16	P-13(5.0)	B-2(0.125)	HMM-3(1.0)	—	W-1(0.001)
17	P2-1(5.0)	B-1(0.125)	HMM-1(1.0)	D-2(0.003)	W-2(0.001)
18	P2-1(5.0)	B-2(0.125)	HMM-2(1.0)	—	W-1(0.001)
19	P2-2(5.0)	B-1(0.125)	HMM-5(1.0)	—	W-2(0.001)
20	P2-2(5.0)	B-2(0.125)	HMM-5(1.0)	D-1(0.005)	W-1(0.001)
比較例 1	P-2(5.0)	B-1(0.125)	C2-1(1.0)	—	W-1(0.001)
比較例 2	P-2(5.0)	B-1(0.125)	C2-2(1.0)	—	W-1(0.001)
比較例 3	P-2(5.0)	B-1(0.125)	C2-3(1.0)	—	W-1(0.001)

【0093】

【表2】

表2

実施例	パターン形状 (3段階評価)	トレイエッキング耐性 (相対評価)	膜厚均一性 (nm:3σ評価)
1	A	1.05	43
2	A	1.04	31
3	A	1.07	52
4	A	1.03	40
5	A	1.05	28
6	A	1.05	36
7	B	1.05	33
8	A	1.10	45
9	A	1.06	50
10	A	1.05	41
11	A	1.08	35
12	A	1.02	37
13	A	1.11	30
14	A	1.06	47
15	A	1.09	50
16	A	1.06	32
17	A	1.00	60
18	B	1.01	55
19	A	1.02	41
20	B	1.03	50
比較例 1	A	1.30	75
比較例 2	B	1.25	85
比較例 3	A	1.20	120

【0094】表2から、本発明に係わるシリコン含有2

層レジスト用下層レジスト組成物は、基板に対するドライエッティング耐性及び塗膜の膜厚均一性に優れていることが判る。

【0095】

【発明の効果】本発明のシリコン含有2層レジスト用下層レジスト組成物は、遠紫外領域の露光に対応し得、良好な形状のシリコン含有上層パターンを形成できる。ま

た、基板に対するドライエッティング耐性に優れる。さらに、塗膜の膜厚均一性にも優れる。従って、本発明のシリコン含有2層レジスト用下層レジスト組成物は、超微細な回路を有する半導体基板の量産に用いられるシリコン含有2層レジストの下層レジストとして極めて好適に用いられる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 03 F 7/26	5 1 1	G 03 F 7/26	5 1 1
H 01 L 21/027		H 01 L 21/30	5 0 2 R

Fターム(参考) 2H025 AA09 AB16 AC04 AC05 AC06
AC08 AD01 AD03 BE00 BG00
DA27 FA03 FA12 FA17 FA41
2H096 AA00 AA25 BA11 CA05 EA03
EA04 EA05 EA06 EA07 FA01
GA08 HA23 JA04 KA02 KA06
KA19
4J002 BC121 CC041 EB116 EE038
EH038 EH158 EJ017 EJ037
EJ047 EL068 EL108 EV077
EV246 FD147 GP03